

Univerzita Karlova v Praze

Přírodovědecká fakulta

Ústav pro životní prostředí

Studijní program: Ekologie a ochrana prostředí

Studijní obor: Ochrana životního prostředí



**Využití parametru specifické UV absorpance (SUVA)
pro charakterizaci přírodních organických látek**

*Application of Specific UV Absorbance (SUVA)
for Natural Organic Matter characterization*

Tereza Vítková

Vedoucí práce: RNDr. Martin Pivokonský, Ph.D.

srpen 2016

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci zpracovala samostatně s využitím uvedené literatury a informací, na něž odkazuji. Svoluji k jejímu zapůjčení s tím, že veškeré (i přejaté) informace budou řádně citovány. Rovněž prohlašuji, že předložená bakalářská práce je totožná s elektronickou verzí vloženou do SIS.

V Praze dne 15. 8. 2016

Tereza Vítková

Ráda bych poděkovala RNDr. Martinu Pivokonskému, Ph.D. za vedení této práce a podnětné připomínky a Mgr. Lence Čermákové za cenné rady, dále pak mým blízkým a rodině za podporu nejen při psaní této bakalářské práce, ale v průběhu celého studia. Děkuji Vám.

Obsah

Abstrakt	5
Seznam použitých zkratek	7
1. Úvod	8
2. Organické látky ve vodě.....	10
2.1. AOM (Algal Organic Matter)	11
2.1.1. Vliv AOM na procesy úpravy vody	13
2.2. Huminové látky	14
2.2.1. Vliv HL na procesy úpravy vody	15
3. DBPs	16
4. Specifická UV absorbance	17
5. Zhodnocení SUVA	20
6. Závěr	29
7. Seznam použité literatury	30

Abstrakt

Předložená bakalářská práce se zaměřuje na charakterizaci parametru specifické UV absorbance, SUVA (Specific UV Absorbance), která se v současné době používá při úpravě pitné vody k odhadu potenciálu přírodních organických látek (NOM - Natural Organic Matter) tvořit vedlejší produkty desinfekce vody (DBPs - Disinfection By-Products). SUVA je definována jako poměr absorbance při vlnové délce 254 nm a hodnoty koncentrace rozpuštěného organického uhlíku (DOC – Dissolved Organic Carbon). Nejprve byla použita jako náhradní parametr namísto složitějších měření pro posouzení potenciálu vzniku trihalogenmethanů (THMs - Trihalogenmethanes) (Edzwald a kol., 1985). V současné době je nejvíce studována schopnost parametru SUVA odhadnout tvorbu jednotlivých tříd DBPs při hygienickém zabezpečení pitné vody. Většina studií zkoumá konkrétně tvorbu THMs a HAAs (Haloacetic Acids - halogenderiváty kyseliny octové), které jsou přísně regulovány z důvodu škodlivého vlivu na životní prostředí i lidské zdraví. Její nespornou výhodou je rychlé a nepříliš náročné stanovení přímo na úpravě vody. Nicméně dosavadní studie mají poměrně rozporuplné závěry ohledně jejího praktického přínosu a schopnosti skutečně odhadnout, jak bude daná voda při úpravě reagovat s desinfekčním činidlem a tvořit DBPs. Na základě zhodnocení dostupné literatury se SUVA jeví jako vhodná spíše pro vody huminového charakteru, které vykazují vysokou hodnotu SUVA a navíc si jsou svými fyzikálně-chemickými vlastnostmi podobné. Naopak pro vody s obsahem AOM (Algal Organic Matter) je použití SUVA zavádějící, jelikož při dané vlnové délce nepostihuje základní složky AOM (proteiny, sacharidy). Dále by bylo vhodné studovat tento parametr při různých fyzikálních podmínkách (např. pH, teplota, reakční doba) a zjistit, zda tyto faktory hodnotu SUVA ovlivňují, případně jak.

Klíčová slova

Specifická UV absorbance (SUVA), přírodní organické látky (NOM - Natural Organic Matter), úprava vody, vedlejší produkty desinfekce vody (DBPs)

Abstract

This bachelor thesis focuses on the characterization of parameter of specific UV absorbance (SUVA), which has currently been used during water treatment to estimate the potential of natural organic matter (NOM) to form by-products of water disinfection. SUVA is defined as the ratio of absorbance at 254 nm and the values of the concentration of dissolved carbon (DOC). First, SUVA was used as a surrogate parameter instead of more complex measurements to assess the potential formation of trihalomethanes (THMs) (Edzwald et al., 1985). Currently ability of the parameter SUVA to predict the formation of individual classes of DBPs (Disinfection By-Products) on hygiene of drinking water has been studied most. Most of the studies examine in particular the formation of THMs and HAAs (Haloacetic Acids) which are strictly regulated because of their harmful effect for the environment and human health. Its questionless advantage is a quick and easy setting directly in the water treatment plants. However, the existing studies provide quite contradictory conclusions regarding its practical benefits to predict how the water reacts with disinfectant and forms DBPs during the treatment. Based on the evaluation of the available literature SUVA seems to be more suitable for humic nature water which show high value SUVA and moreover are similar with its physical properties. Vice versa, using SUVA for water containing AOM is misleading because it doesn't involve the AOM basic components (proteins, carbohydrates) at wavelength of 254 nm. It would also be proper to study this parameter under different physical conditions (eg. pH, temperature and reaction time) and to realize whether these factors affect the value of SUVA and how.

Key words

Specific UV Absorbance (SUVA), Natural Organic Matter (NOM), Water treatment, Disinfection By-Products (DBPs)

Seznam použitých zkratek

AOM (Algal Organic Matter) - organické látky produkované fytoplanktonem

COM (Cellular Organic Matter) - celulární organické látky

DBPs (Disinfection By-Products) - vedlejší produkty desinfekce vody

DHAA (Dihaloacetic Acid) - kyselina dihalogenoctová

DOC (Dissolved Organic Carbon) - rozpuštěný organický uhlík

DOM (Dissolved Organic Matter) - rozpuštěné organické látky

EOM (Extracellular Organic Matter) - extracelulární organické látky

HAAs (Haloacetic Acids) - halogenderiváty kyseliny octové

HL - huminové látky

HPI – hydrofilní frakce

HPO – hydrofobní frakce

IOM (Intracellular Organic Matter) - intracelulární organické látky

NOM (Natural Organic Matter) - přírodní organické látky

POM (Particulate Organic Matter) - nerozpuštěné organické látky

SOM (Surface-bonded/Surface-retained Organic Matter) - organické látky vázané na povrchu buněk

SUVA (Specific UV Absorbance) - specifická UV absorbance při 254 nm

THAA (Trihalogenacetic Acid) – kyselina trihalogenoctová

THMs (Trihalogenmethanes) - trihalogenmetany

TOC (Total Organic Carbon) - celkový organický uhlík

TTHMFP (Total THM Formation Potential) - celkový potenciál vzniku THM

UTOX (Unknown Total Organic Halogen) - veškeré neznámé organické halogeny

1. Úvod

V povrchových vodách se vyskytuje velké množství přírodních organických látek (NOM - Natural Organic Matter) různého původu a vlastností (Świetlik a Sikorska, 2004; Pivokonský a kol., 2006; Matilainen a kol., 2011). Převážně jsou NOM tvořeny huminovými látkami (humínové kyseliny, fulvokyseliny) a nezanedbatelnou část NOM mohou představovat tzv. AOM (AOM - Algal Organic Matter). Tyto látky se do vody dostávají během růstu a následného odumírání fytoplanktonu. AOM se skládají hlavně z látek proteinového a sacharidového charakteru (Pivokonský a kol., 2006, 2014). V procesu úpravy povrchových vod na vodu pitnou pak NOM způsobují značné technologické problémy, např. poruchy koagulace či tvorbu karcinogenních vedlejších produktů desinfekce (DBPs - Disinfection By-Products) při hygienickém zabezpečení pitné vody (Matilainen a kol., 2011; Zhang a kol., 2013; Roccaro a kol., 2015). Pro účinné odstranění NOM a snížení jejich negativního dopadu na jednotlivé kroky úpravy vody je zapotřebí lépe stanovit charakter a množství těchto látek.

Určení jednotlivých organických látek v surové vodě je na úpravně pitné vody nákladné a technicky obtížně proveditelné, proto se zde uplatňují rychlejší a méně nákladná stanovení náhradních parametrů. Mezi tyto metody se řadí kromě UV absorbance a koncentrace rozpuštěného organického uhlíku (DOC - Dissolved Organic Carbon) také specifická UV absorbance při 254 nm (SUVA - Specific UV Absorbance) (Świetlik a Sikorska, 2004; Ates a kol. 2007; Matilainen a kol., 2011; Hua a kol., 2015; Roccaro a kol., 2015). Samotná UV absorbance měřená při 254 nm (UV_{254}) je standardním ukazatelem aromatického charakteru přítomných rozpuštěných organických látek (Traina a kol., 1990; Chin a kol., 1994). DOC je pak kvantitativním stanovením jejich koncentrace. SUVA definovaná jako poměr UV_{254} a DOC tak vyjadřuje obsah aromatických sloučenin na jednotku koncentrace rozpuštěného organického uhlíku (Edzwald a kol., 1985; Fram a kol., 1999; Kitis a kol., 2003; Świetlik a Sikorska, 2004; Roccaro a kol., 2015).

V posledních dvou desetiletích našla SUVA své uplatnění ve výzkumu úpravy pitné vody jakožto parametr poskytující informaci nejen o charakteru rozpuštěných organických látek ale také míry jejich odstranění při úpravě vody. Mimo to je SUVA využívána pro predikci potenciálu tvorby DBPs (Reckhow a kol., 1990; Korshin a kol., 1999; Croue a kol., 2000; Kitis a kol., 2002; Weishaar a kol., 2003; Chow a kol., 2006; Matilainen a kol., 2011;

Hua a kol, 2015). Vzhledem ke značně různorodému využití i hodnocení tohoto parametru v odborné literatuře, je cílem této bakalářské práce shrnout formou literární rešerše dosavadní poznatky o parametru SUVA a zhodnotit využití tohoto parametru pro charakterizaci přírodních organických látek při úpravě vody a možnosti jeho dalšího výzkumu či uplatnění ve vodárenské praxi.

2. Organické látky ve vodě

Přírodní organické látky obsažené v povrchových vodách jsou směsí organických látek různých vlastností a charakteru, s rozdílnou strukturou, velikostí a molekulovou hmotností (Leenheer a Croué, 2003; Świetlik a Sikorska, 2004; Pivokonský a kol., 2006, 2014; Henderson a kol., 2008a; Matilainen a kol., 2011; Šafaříková a kol., 2013). Přítomnost těchto látek negativně ovlivňuje organoleptické vlastnosti vody, zejména negativně ovlivňují barvu vody, způsobují pěnivost a jsou zdrojem pachů a karcinogenních látek (Takaara a kol., 2005; Pivokonský a kol., 2006; Richardson a kol., 2007; Shutova a kol., 2014). Jejich zvýšená koncentrace mění chemismus vody a následně její upravitelnost (Pivokonský a kol., 2006).

NOM se ve vodách vyskytují jako nerozpuštěné (POM/SOM - Particulate/Suspended Organic Matter) a rozpuštěné organické látky (DOM - Dissolved Organic Matter). Rozpuštěné látky dále dělíme na látky nehumínového charakteru a humínové látky (fulvokyseliny a humínové kyseliny). Nerozpuštěné organické látky jsou zastoupeny zejména látkami produkovanými fytoplanktonem, v odborné literatuře označované jako AOM (Algal Organic Matter) (Pivokonský a kol., 2006).

Z hlediska úpravy vody mají největší význam DOM, které jsou původu alochtonního a autochtonního. Alochtonní látky se do vody dostávají z okolního prostředí a jejich příkladem může být rašelinný humus nebo výluhy z tlejícího dřeva. Autochtonní látky vznikají přímo ve vodě a řadí se k nim především organické látky produkované fytoplanktonem (Leloup a kol., 2013).

2.1. AOM (Algal Organic Matter)

Organické látky produkované fytoplanktonem, tzv. AOM (Algal Organic Matter) se v povrchových vodách vyskytují sezónně a ve vegetačním období mohou tvořit významnou část z celkového množství NOM. Do vody se AOM dostávají dvěma hlavními mechanismy a to během metabolických pochodů fytoplanktonu jako tzv. extracelulární organické látky (EOM - Extracellular Organic Matter) (Pivokonský a kol., 2006; Henderson a kol., 2008b; Li a kol., 2012; Pivokonský a kol., 2014). Při odumírání buněk a jejich rozkladu jsou pak do vody uvolňovány tzv. intracelulární organické látky (IOM - Intracellular Organic Matter). Při lyzi buněk se také uvolňují tzv. SOM (Surface-bounded/retained Organic Matter), které jsou vázané na povrchu buněk. IOM a SOM se souhrnně označují jako tzv. celulární organické látky (COM - Cellular Organic Matter) (Takaara a kol., 2005; Pivokonský a kol., 2014). Do upravované vody se mohou dostat i během úpravy v důsledku chemického či mechanického poškození buněk (Nguyen a kol., 2005; Pivokonský a kol., 2014).

Charakter, chemické složení a množství AOM, které jsou do vody uvolňovány, se liší v závislosti na druhu a stáří fytoplanktonu (Pivokonský a kol., 2006, 2014). V exponenciální fázi organismy produkují zejména EOM z metabolických pochodů, tedy zásobní látky. Ve stacionární fázi, kdy dochází k většímu odumírání buněk, se do vody uvolňují celulární látky s vyšším obsahem peptidů/proteinů, a tím se podíl COM v koncentraci AOM zvyšuje (Pivokonský a kol., 2006, 2014).

AOM obsahují v rámci molekulových hmotností široké spektrum sloučenin s molekulovými hmotnostmi od několika Da po stovky kDa. Studie Pivokonský a kol. (2014) uvádí, že 40-70 % hmotnostního množství AOM u sinic tvoří peptidy/proteiny, u zelených řas pak toto rozmezí činí 12-50 % (Brown, 1991; Chronakis, 2001; Pivokonský a kol., 2006, 2014). Dále se prokázalo, že starší kultury obsahují vyšší počet dusíkatých látek (Pivokonský a kol., 2006, 2014; Henderson a kol., 2008b; Fang a kol., 2010; Huang a kol., 2012). U určitých druhů sinic (*Microcystis aeruginosa*) a rozsivek (*Fragilaria crotonensis*) mohou proteinové látky představovat více než polovinu z celkového DOC (Dissolved Organic Carbon – rozpuštěný organický uhlík) celulárních organických látek (Pivokonský a kol., 2014).

AOM se převážně skládají z hydrofilních sloučenin. Předpokládá se, že hydrofilní frakce obsahuje sacharidy, polysacharidy, hydroxykyseliny, nízkomolekulární karboxylové kyseliny, aminokyseliny, aminosacharidy, peptidy, nízkomolekulární alkylalkoholy, aldehydy a ketony, zatímco hydrofobní frakce se skládá z uhlovodíků, vysokomolekulárních alkylaminů, mastných kyselin, aromatických kyselin a fenolů (Edzwald, 1993; Penru a kol., 2013).

Významnou součástí AOM jsou polysacharidy a heteropolysacharidy, které jsou složeny z monosacharidů, například arabinosy, glukosy, galaktosy, mannosy, fukosy, rhamnosy, xylosy a také uronových kyselin (Fogg, 1971; Hellebust, 1974; Hoyer a kol., 1985; Maksimova a kol., 2004).

Další významnou složkou jsou dusíkaté látky, mezi které patří aminokyseliny, peptidy a proteiny. V EOM zelených řas se běžně nacházejí aminokyseliny a peptidy. Sinice vylučují do vody poměrně velká množství proteinů (Hellebust, 1974). Do této skupiny můžeme zařadit také glykoproteiny, glukosamin, nukleové kyseliny nebo některé enzymy, vitamíny, inhibitory a stimulanty růstu (Fogg, 1971; Hellebust, 1974). Proteiny se mohou vylučovat jako součást COM hlavně při odumírání řas a sinic (Pivokonský a kol., 2006). Mezi peptidy/proteiny také patří produkty sekundárního metabolismu fytoplanktonu, toxické cyanotoxiny. Tyto látky se uvolňují nejčastěji až při lyzi buněk fytoplanktonu, a proto jsou řazeny mezi COM (Fogg, 1971).

Z méně zastoupených látek patří do AOM organické kyseliny, které jsou součástí EOM i COM (Fogg, 1971; Hellebust, 1974). Dominuje mezi nimi především kyselina glykolová. Při nepříznivých podmínkách (omezení fotosyntézy, nízký poměr CO_2 a O_2 , vysoká intenzita světla a nedostatek živin) je vylučován glykolát (sůl kyseliny glykolové) a jeho množství závisí na druhu organismu (Fogg, 1971, 1983; Hellebust, 1974).

Další součástí AOM jsou také lipidy a mastné kyseliny, které se nachází spíše v COM, případně u některých druhů v EOM. Fenolové sloučeniny se vyskytují pouze jako COM u některých druhů mořských řas (Hellebust, 1974). Organické fosfáty, které vylučují poškozené buňky při lyzi, jsou součástí COM složky. Aldehydy a ketony, které uvolňují běžnější druhy řas (např. *Chlamydomonas globosa*, *Synura petersenii*) způsobující zápach a řadíme je k COM i EOM (Fogg, 1971; Hellebust, 1974).

2.1.1. Vliv AOM na procesy úpravy vody

Z dosavadního výzkumu vyplývá, že odstraňování AOM je obtížné (Widrig a kol., 1996; Henderson a kol., 2008b; Pivokonský a kol., 2009; Šafaříková a kol., 2013; Zhang a kol., 2013; Kopecká a kol., 2014). Při úpravě povrchové vody na vodu pitnou způsobují AOM problémy, které mohou způsobit až kolaps procesu úpravy vody (Zhang a kol., 2013). AOM ovlivňují zejména koagulaci, která je nejběžnějším způsobem jejich odstranění (Pivokonský a kol., 2009, 2011; Li a kol., 2012; Šafaříková a kol., 2013). Účinnost koagulace je ovlivněná především druhem a množstvím AOM ve vodě, typem a dávkou koagulantu, reakčním pH a dalšími faktory (Widrig a kol., 1996; Gregor a kol., 1997; Pivokonský a kol., 2009).

Poruchy koagulace se vyznačují zvýšeným obsahem organických látek, hliníku či železa v upravené vodě (Pivokonský a kol., 2006, 2012; Šafaříková a kol., 2013). Dále také způsobují poruchy při následném odstranění zákalotvorných látek (hlinitokřemičitanů) (Šafaříková a kol., 2013) nebo zanáší membránové filtry (Her a kol., 2004; Qu a kol., 2012; Zhang a kol., 2013). AOM mohou také negativně ovlivňovat proces adsorpce na aktivním uhlí (Hnaťuková a kol., 2011; Kopecká a kol., 2014) a neméně důležitý je i jejich vliv na tvorbu THMs a HAAs (Haloacetic Acids), jejichž tvorby jsou prekurzorem (Nguyen a kol., 2005; Hong a kol., 2008; Huang a kol., 2009; Fang a kol., 2010; Li a kol., 2012).

2.2. Huminové látky

Převažujícím typem NOM ve většině povrchových vod jsou huminové látky (HL). Jejich chemická struktura je složitá a vznik není zcela objasněn. Doposud bylo popsáno několik teoretických přístupů. Mezi nejznámější patří teorie degradační (ligninová) a syntetická (polyfenolová) (McDonald a kol., 2004). Podle degradační teorie vznikají huminové látky mikrobiálním rozkladem odumřelé rostlinné hmoty. Z těchto těžko rozložitelných látek (např. lignin, kutin) postupně vznikají vysokomolekulární huminy. Z nich postupně oxidačními procesy vznikají huminové kyseliny a fulvokyseliny, jež jsou poté dále degradovány na ještě menší molekuly, v konečném důsledku mohou být postupně rozloženy až na oxid uhličitý (CO_2) a vodu (H_2O). Teorie syntetická v podstatě předpokládá opačný princip. Nejprve vznik malých molekul (např. fenoly, karboxylové kyseliny) z odumřelých rostlinných tkání a z nich jsou poté syntézou postupně tvořeny fulvokyseliny, huminové látky a nakonec huminy. Je pravděpodobné, že oba tyto mechanismy vzniku huminových látek probíhají v přírodě souběžně, mohou se i vzájemně prolínat. Ve vodním prostředí převažuje degradační mechanismus, zatímco v terestrických ekosystémech zřejmě dominuje syntetický (McDonald a kol., 2004; Pivokonský a kol., 2010).

Huminové látky jsou z chemického hlediska tvořeny z větší části uhlíkem, dále pak kyslíkem, vodíkem, dusíkem a sírou. Huminové látky jsou aromatického charakteru a řadí se do skupiny polyfenolů a polykarboxylových kyselin. Funkčními skupinami, které jsou pro huminové látky charakteristické, jsou například karboxylové, hydroxylové a fenolové skupiny (Pivokonský a kol., 2010).

Nejčastěji se však huminové látky dělí pouze na huminové kyseliny, fulvokyseliny a huminy (Edwards a kol., 1985). Rozlišují se na základě odlišné rozpustnosti v kyselém či alkalickém prostředí. Huminové kyseliny se rozpouští pouze v zásadách, fulvokyseliny jsou rozpustné v celé škále pH, tedy v zásadách i kyselinách a huminy se nerozpouští ani v jednom typu vodního prostředí (Domany a kol., 2002; McDonald a kol., 2004; Pivokonský a kol., 2010). Díky lepší rozpustnosti jsou ve vodách více zastoupeny fulvokyseliny.

Dalšími vlastnostmi, kterými se dají huminové látky odlišit, může být kyselost, molekulová hmotnost nebo funkční skupiny (Muscolo a kol., 2013). Huminové kyseliny obsahují více aromatických jader, mají vyšší molekulové hmotnosti a více heterogenní strukturu. Fulvokyseliny mají naopak více karboxylových skupin než huminové kyseliny, tudíž mají výrazně kyselejší charakter. Huminové kyseliny také mají vyšší procentuální obsah uhlíku a nižší procentuální obsah kyslíku oproti fulvokyselinám (Bolto a kol., 2002; Domany a kol., 2002; Leenheer a Croué, 2003; Tang a kol., 2014).

2.2.1. Vliv HL na procesy úpravy vody

Huminové kyseliny jsou vysokomolekulární látky a lze je z vody snadněji odstranit než nízkomolekulární fulvokyseliny (Chin a kol., 1994; Pivokonský, 2010). Pro úpravu vody obsahující vyšší množství fulvokyselin je tedy vhodnější po koagulaci použít ještě membránovou filtraci nebo adsorpci na aktivním uhlí (Amin a Jayson, 1996; Alborzfar a kol., 1998; Pivokonský a kol., 2010; Liu a kol., 2011). Huminové látky obecně se z vody odstraňují lépe než organické látky nehumínové povahy (např. polysacharidy, proteiny) (Pivokonský a kol., 2010). Nicméně pozdější výzkum naopak prokázal účinnější odstranění proteinové složky AOM (80%) oproti huminovým látkám (60%) (Pivokonský a kol., 2015).

Procesy, jimiž se mohou z povrchových vod odstraňovat huminové látky, jsou koagulace/flokulace, membránová filtrace, sorpční procesy, iontová výměna, nebo částečně také procesy oxidační a biochemické (Bolto a kol., 2002). Pro zvýšení účinnosti lze také zařadit předúpravu pomocí UV záření a předoxidaci (Alborzfar a kol., 1998; Wang a kol., 2014). Účinnost těchto procesů je ovlivněna molekulovou hmotností, heterogenitou struktury a polaritou molekul huminových látek (McDonald a kol., 2004).

Při odstraňování huminových látek se nejběžněji používá koagulace, případně pro vyšší účinnost doplněná o další z výše uvedených metod (Alborzfar a kol., 1998; Siéliéchi a kol., 2008; Pivokonský a kol., 2010; Liu a kol., 2011; Wang a kol., 2014). Pro co nejúčinnější koagulaci huminových látek je také důležité dosáhnout optimálního reakčního pH (5 – 6,5), kdy jsou tak destabilizovány i problematické nízkomolekulární frakce HL (Pivokonský a kol., 2010).

3. DBPs

Organické látky (HL i AOM) jsou také možnými prekurzory vzniku zdravotně závadných látek během hygienického zabezpečení, tzv. DBPs, což způsobuje při úpravě pitné vody značné problémy (Bolto a kol., 2002; Jung a kol., 2005).

DBPs vznikají během chlorace nebo chloraminace za přítomnost organických látek (Marhaba a Van, 2000; Ates a kol., 2007; Yang a kol., 2015). Jejich koncentrace ve vodách se pohybují v řádu $\mu\text{g/L}$ (Plummer a Edzwald, 2002; Zhang a kol., 2004). Do dnešní doby jich bylo identifikováno téměř 700 a mnoho z nich negativně ovlivňuje zdraví. V posledních desetiletích se zvyšuje zájem o tyto sloučeniny, mnoho z nich patří do skupin s karcinogenními nebo genotoxickými účinky (Ates a kol., 2006; Richardson a kol., 2007; Guilherme a Rodriguez, 2014) a výskyt několika z nich ve vodě je přísně regulován (Roccaro a kol., 2005).

K významným skupinám DBPs například patří:

- trihalogenmethany (THMs) (Marhaba a Van, 2000; Yang a kol., 2015) jako například chloroform (CHCl_3), bromoform (CHBr_3) nebo bromdichlormethan (CHBrCl_2) (Marhaba a Van, 2000)
- halogenderiváty kyseliny octové (Haloacetic Acids - HAAs), např. kyselina bromoctová ($\text{C}_2\text{H}_3\text{BrO}_2$), dibromoctová ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2\text{O}_2$), chloroctová ($\text{C}_2\text{H}_3\text{ClO}_2$) nebo dichloroctová ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_2$) (Richardson a kol., 2007).

Aspekty tvorby DBPs pak závisí na koncentraci a charakteru NOM ve vodě, typu a množství dezinfekčního činidla hodnotě pH nebo reakční době (Reckhow a kol., 1990; Li a kol., 2012; Roccaro a kol., 2015).

V posledních desetiletích je snaha lépe porozumět chemické povaze tvorby vedlejších produktů desinfekce a ukázat, jak kvalita vody při její úpravě souvisí s tvorbou DBPs. Mezi nejvíce používané účinné náhradní parametry pro odhad tvorby DBPs patří UV absorbance, TOC (Total Organic Carbon), DOC a právě také specifická UV absorbance - SUVA (Kitis a kol., 2002, 2003; Karanfil a kol., 2002; Tan a kol., 2005; Ates a kol., 2007; Matilainen a kol., 2011).

4. Specifická UV absorbance

Charakter přírodních organických látek není snadno definovatelný. Přírodní organické látky velkou měrou ovlivňují chemické i biologické vlastnosti vody (Świetlik a Sikorska, 2004; Pivokonský a kol., 2006; Shutova a kol., 2014). NOM mohou být prekursorzy vzniku zdravotně závadných vedlejších produktů desinfekce vody, které vznikají především při hygienickém zabezpečení (Weishaar a kol., 2003; Fleck a kol., 2004; Ates a kol., 2006, 2007; Chow a kol., 2006; Lobanga a kol., 2012; Hua a kol., 2013). Ne všechny organické látky ve vodě přispívají ke vzniku DBPs, za jejich hlavní prekursorzy se považují zejména rozpuštěné organické látky aromatického charakteru absorbující záření v ultrafialové (UV) oblasti, přesněji ve vlnové délce 254 nm (Edzwald a kol., 1985). Nevýhodou různých existujících metod měření těchto prekursorů je jejich časová a finanční nákladnost (Rocaró a kol., 2015). Na základě těchto skutečností byly vyvinuty náhradní parametry, které vyjadřují aromatický charakter rozpuštěných organických látek obsažených ve vodě k odhadu možnosti jejich odstranění při úpravě vody. Později se tyto metody začaly používat i k odhadu reaktivity rozpuštěných organických látek s desinfekčním činidlem při tvorbě DBPs (Świetlik a Sikorska, 2004; Chow a kol., 2006; Matilainen a kol., 2011; Rocaró a kol., 2015) a také pro lepší porozumění tvorby DBPs (Ates a kol., 2007).

Mezi náhradní parametry patří kromě UV absorbance, TOC a DOC také specifická UV absorbance - SUVA (Edzwald a kol., 1985; Reckhow a kol., 1990; Karanfil a kol., 2002; Świetlik, Sikorska 2004; Tan a kol., 2005; Chow a kol., 2006; Ates a kol., 2007; Matilainen a kol., 2011). SUVA je definována jako poměr absorbance při vlnové délce 254 nm/m a hodnoty DOC v mg/L podle níže uvedené rovnice (1). Uvádí se v jednotkách L/(m.mg) (Edzwald a kol., 1985; Fram a kol., 1999; Korshin a kol., 1999; Karanfil a kol., 2002; Kitis a kol., 2002; Świetlik a Sikorska, 2004).

$$SUVA = UV_{254} / DOC \quad (1)$$

Kombinací obou měření - DOC a UV absorbance při 254 nm - do jediného parametru, poskytuje SUVA kvantitativní měřítko obsahu aromatických sloučenin na jednotku DOC (Edzwald a kol., 1985; Fram a kol., 1999; Karanfil a kol., 2002; Kitis a kol., 2002).

Uvádí se, že hodnota SUVA je také poměrem hydrofobní/hydrofilní frakce NOM - čím je hodnota SUVA vyšší, tím je pravděpodobně vyšší i zastoupení hydrofobních frakcí. Dle hodnoty SUVA lze rozlišit převažující charakter přírodních organických látek ve vodě (viz Tab. 1). Hodnota SUVA vyšší než 4 L/(m.mg) naznačuje zejména organické látky huminového typu, převážně hydrofobního charakteru s vysokou molekulovou hmotností. Hodnota SUVA 2-4 L/(m.mg) odpovídá směsi huminových látek a dalších NOM, tj. hydrofilních a hydrofobních látek o různé molekulové hmotnosti. Pokud je hodnota SUVA nižší než 2 L/(m.mg), jsou ve vodě přítomny zejména látky nehuminového charakteru hydrofilní povahy s nízkou molekulovou hmotností (White a kol., 1997; Świetlik a Sikorska, 2004; Edzwald a Tobiasone, 2010). Zároveň se uvádí, že vyšší hodnota SUVA (>2 L/(m.mg)) ukazuje pravděpodobně na vyšší potenciál tvorby DBPs. SUVA se tak rychle stala oblíbeným náhradním parametrem pro odhad vzniku DBPs (Matilainen a kol., 2011).

Tab. 1: Charakteristika organických látek na základě hodnoty SUVA (Edzwald, 1993)

Hodnota SUVA (L/(m.mg))	Charakter organických látek
< 2	Spíše nehuminové, hydrofilní látky nízká molekulová hmotnost
2 - 4	Směs vodních huminových látek a ostatních NOM Směr hydrofobních a hydrofilních látek s různou molekulovou hmotností
> 4	Spíše huminové látky, vysoká hydrofobicita, vysoká molekulová hmotnost

Poměr UV absorbance měřené při 254 nm a DOC byl poprvé použit ve studii Edzwald a kol. (1985) jako náhradní parametr pro posouzení celkového potenciálu vzniku trihalogenmetanu (TTHMFP - Total Trihalogenmethan Formation Potential). V jejich dva roky trvajícím výzkumu probíhaly periodické odběry vzorků paralelně na dvou reprezentativních místech v USA, z řeky Grasse a z nádrže Glenmore. Tyto lokality nejsou

vystaveny komunálnímu či průmyslovému znečištění, organické látky a přítomnost prekurzorů THMs v těchto vodách tak pochází z přírodních zdrojů. Řeka Grasse má více zbarvenou vodu, organické látky v ní jsou do značné míry tvořeny huminovými látkami, které jsou vyluhovány z povodí a horských rašelinišť. Glenmore je chráněnou horskou nádrží. Edzwald a kol. (1985) došli na základě poloprovozních a provozních měření k závěru, že UV absorbance při 254 nm je vhodným náhradním parametrem za DOC a zároveň odpovídá celkovému potenciálu vzniku THMs (TTHMFP). Přestože se vzorky surové vody z daných lokalit lišily odlišným původem organických látek, poměr UV/DOC vody z obou lokalit dobře koreloval s výsledným potenciálem tvorby TTHMFP nejen u vzorků výše zmíněných dvou lokalit, ale i při srovnání dat z dalších vybraných vod v Evropě. Poměr UV/DOC, později označovaný jako specifická UV absorbance, tak nabízí jednoduché měření, které může být díky odvozeným rovnicím použito k obecnému posouzení charakteru látek rozpuštěných ve vodě i na ostatní vodní zdroje.

5. Zhodnocení SUVA

Použití SUVA jako nástroje pro charakterizaci přírodních organických látek má praktické výhody. SUVA může být stanovena dostupnějšími analytickými nástroji v krátkém časovém úseku, to často dovoluje monitorování přímo v úpravných vod. Je široce využívána v oblasti životního prostředí i úpravami vod k vyhodnocení hydrofobního či aromatického charakteru rozpuštěných organických látek. Dále je používána k odhadnutí účinnosti koagulace, tendenci rozpuštěných organických látek reagovat s chlórem při desinfekci a tedy k posouzení potenciálu tvorby DBPs (Edzwald a Van Benschoten, 1990; Karanfil a kol., 2002; Weishaar a kol., 2003; Fleck a kol., 2004; Ates a kol., 2006; Chow a kol., 2006; Lobanga a kol., 2012; Hua a kol., 2013). Nicméně jako všechny náhradní parametry, má i SUVA své limitace (Matilainen a kol., 2011; Rocco a kol., 2015)

Míra hydrofobicity NOM

Obecné zhodnocení využití SUVA je obtížné vzhledem k širokému rozsahu a zaměření prací, které se tímto parametrem zabývají (viz souhrn vybraných studií v Tab. 2). Nicméně z dostupné odborné literatury vyplývá, že SUVA lze použít zejména k odhadu poměru hydrofilní/hydrofobní složky rozpuštěných organických látek ve vodě (Edzwald a Van Benschoten, 1990; White a kol., 1997; Karanfil a kol., 2002; Leenheer a Croué, 2003; Kitis a kol., 2003; Świetlik a Sikorska, 2004; Chow a kol., 2006; Bekarogu a kol., 2010; Lobanga a kol., 2012 a další). Tyto studie však zároveň upozorňují na skutečnost, že vysoká hodnota SUVA automaticky neznamená vyšší potenciál vody tvořit DBPs. Například v práci Świetlik a Sikorska (2004), kde vzorky vody frakcionovali pomocí HP-SEC na huminové kyseliny, hydrofobní kyseliny, hydrofobní neutrální, hydrofilní kyseliny, hydrofilní báze a hydrofilní neutrální látky, potvrdili, že SUVA vykazuje vyšší hodnoty pro huminové látky (3,9 L/(m.mg)) a hydrofobní kyseliny (3,4 L/(m.mg)).

Tab.2: Souhrn vybraných studií

Studie	cíl	charakter NOM	DOC	UV ₂₅₄	SUVA	pH	výsledek	závěr
Kitis a kol., 2002	zhodnotit potenciál rozpuštěných organických látek tvořit DBPs z dvou odlišných zdrojů s rozdílnými hodnotami SUVA	Myrtle Beach, řeka - HPO 66 %, HPI 34 %, 44 % DOC < 1 kDa, 40 % DOC 1-10 kDa, 10 % DOC 10-100 kDa, 6 % DOC > 100 kDa	20,2	0,939	4,6	7,2	S rostoucí molekulovou hmotností roste hodnota SUVA	SUVA je spolehlivý náhradní parametr, který dokáže odhadnout heterogenitu NOM a může být použita k odhadu tvorby DBPs
		Tomhannock, vodní nádrž - HPO 36 %, HPI 64 %, 51 % DOC < 1 kDa, 35 % DOC 1-3 kDa, 3 % DOC 3-5 kDa, 11 % DOC > 5 kDa	3,3	0,069	2,1	7,0	Nejvyšších hodnot SUVA dosahuje frakce 1-3 kDa, nejnižších hodnot frakce > 5 kDa	
Hua a kol., 2015	stanovit vztah mezi hodnotami SUVA a rozdílnými třídami DBPs (THM, THAAs, DHAAs, UTOX) u vod z různých zdrojů	jezero Winnipeg - HPO 44%, HPI 27%, 17% DOC > 10 kDa, 44 %DOC 0,3 - 10 kDa, 29 %DOC 0,5 - 3 kDa, 9 %DOC < 0,5 kDa	7,8	0,136	1,8	7,3		SUVA samostatně není adekvátním parametrem pro celkový odhad tvorby DBPs, ale pouze pro UTOX
		jezero Waco - HPO 49%, HPI 26%, 17% DOC > 10 kDa; 37 %DOC 0,3 - 10 kDa, 37 %DOC 0,5 - 3 kDa, 10 %DOC < 0,5 kDa	4,0	0,114	2,9	7,8	vyšší hodnoty SUVA jsou u hydrofobních frakcí a frakcí s vyšší MW (> 0,5 kDa)	
Ates a kol., 2006	zjistit celkový potenciál vzniku DBPs, konkrétně THM a HAAs z 29 tureckých vod, posoudit i jejich sezónní změny vzhledem k tvorbě DBPs	řeka Repentigny - HPO 57%, HPI 20%, 36% DOC > 10 kDa; 37 %DOC 0,3 - 10 kDa, 16 %DOC 0,5 - 3 kDa, 9 %DOC < 0,5 kDa	7,1	0,313	4,4	7,1		uvedené průměrné korelace SUVA a THM ($r^2 = 0,69$) i HAAs ($r^2 = 0,77$) jsou slabší. Parametr SUVA nedoporučují k obecnému odhadu tvorby DBPs u vod s rozdílnými vlastnostmi a charakterem DOC, pravděpodobně je vhodnější pro vody s vyššími hodnotami SUVA. Tvorba DBPs se liší v závislosti na ročním období.
		přehrada Atikhisar	4,4	0,099	2,2	7,9		
		přírodní jezero Sapanca	2,1	0,025	1,2	7,0		
		řeka Gonen	2,5	0,059	2,5	8,0		
		přehrada Kurtbogazi	3,5	0,101	2,9	7,9		
		přehrada Ataturk	1,6	0,013	0,9	8,1		
		přehrada Camilidere	3,5	0,078	2,2	8,1		
		řeka Kayas	2,5	0,041	1,6	7,9		

Studie	cíl	charakter NOM	DOC	UV ₂₅₄	SUVA	pH	výsledek	závěr
Ates a kol., 2007	zjistit, jaký vztah je mezi hodnotami SUVA a tvorbou THM a HAAs ve vodách s nízkými hodnotami SUVA	zásobárna vody, Alibeykov 11, 089 Da - 1865 Da; 45% DOC > průměr MW < 55% DOC;	3,7	0,076	2	8,1	korelace SUVA a THMs $r^2 = 0,35$, SUVA a HAAs $r^2 = 0,002$	odhad tvorby DBPs je ve vodách s nízkými hodnotami SUVA slabá, efektivita tohoto parametru je
		velmi čistá nádrž Karacaoren 10,41 Da - 1777 Da; 23% DOC > průměr MW < 77 % DOC	1,2	0,023	1,9	8,1	korelace SUVA a THMs $r^2 = 0,69$, SUVA a HAAs $r^2 = 0,43$	pravděpodobně závislá na typu vody, SUVA zároveň nezohledňuje, že složky NOM přispívající ke vzniku DBPs nemusí absorbovat při 254 nm
Lobanga a kol., 2012	posouzení odstranění NOM použitím aktivního uhlí. K odhadnutí účinnosti použity poměry vlnových délek (272/254 nm a 300/254 nm) a SUVA	Wiggins - rezervoár voda s nízkou alkalinitou	4,7	0,076	1,6	-	Absorbance při uváděných vlnových délkách je vhodná pro odhadnutí odstranění NOM při úpravě vody, v tomto případě použitím aktivního uhlí	SUVA je vhodná pro odhadnutí hydrofilního nebo hydrofobního charakteru rozpuštěných organických látek
		Umzoniana - zdroj vody pro úpravnu průměrná alkalinita, nízká zabarvenost vody	11,7	0,19	1,6	-		
		Rietvlei - zdroj vody pro úpravnu eutrofní charakter vody	9,0	0,024	2,7	-		
Hua, Reckhow 2013	posouzení efektu předozonace na formování DBPs během chlorace a chloraminace	Dallas - zdroj vody před úpravnou Br 89 µg/L	4,5	0,074	1,7	7,2		předozonace byla vhodná k odstranění prekurzorů DBPs, průměrně o 50%, ve vodách s vyššími hodnotami SUVA > 2 L/mg.m a nebyla efektivní ve vodách s nižšími hodnotami hodnotami SUVA < 2 L/(mg.m) a s malým množstvím HL, kde dokonce může použití ozónu tvorbu DBPs zvýšit
		Winnipeg - zdroj vody před úpravnou Br < 10 µg/L	7,8	0,136	1,8	7,3		
		Elgin - zdroj vody před úpravnou Br 38 µg/L	8,1	0,193	2,4	7,2		
		Repentigny - zdroj vody před úpravnou Br 46 µg/L	7,1	0,313	4,4	7,1		

Dále tuto korelaci potvrzují studie, které se zabývaly hodnotami SUVA pro vody s obsahem AOM. Výsledky měření vykazovaly nízké hodnoty SUVA, což je v souladu s obecně udávanou nízkou hydrofobicitou AOM, jak je pro srovnání uvedeno v Tab. 3. Obě frakce, EOM i COM, vykazují velmi nízké hodnoty SUVA, v případě EOM klesá hodnota SUVA s věkem kultury řas, což odpovídá nárůstu množství vysokomolekulárních látek, v průběhu růstu fytoplanktonu a v důsledku postupného odumírání jeho buněk (Henderson a kol., 2008a; Huang a kol., 2012; Pivokonský a kol., 2014). EOM získané během stacionární fáze poskytovaly hodnoty SUVA okolo 1-2 L/(mg.m) v závislosti na druhu a podmínkách kultivace, nejnižších hodnot pak SUVA dosahuje u vzorku COM (Henderson a kol., 2008a; Huang a kol., 2012; Pivokonský a kol., 2014).

Tab.3: Porovnání hodnot SUVA v růstových fázích mikroorganismů (Pivokonský a kol. 2014)

<i>Mikroorganismus</i>	Růstová fáze	Pivokonský a kol. (2014)	Henderson a kol. (2008a)
<i>Microcystis aeruginosa</i>	exponenciální	1,6 ± 0,4	1,7
	stacionární	0,7 ± 0,3	0,5
	COM	0,4 ± 0,2	-
<i>Fragilaria crotonesis</i>	exponenciální	1,8 ± 0,4	1,7
	stacionární	0,8 ± 0,3	
	COM	0,4 ± 0,1	
<i>Asterionella formosa</i>	Exponenciální		1,7
	stacionární		0,5
<i>Chlamydomonas geitleri</i>	exponenciální	1,2 ± 0,3	
	stacionární	0,6 ± 0,2	
	COM	0,3 ± 0,1	-
<i>Chlorella vulgaris</i>	exponenciální	-	1,3
	stacionární	-	0,5

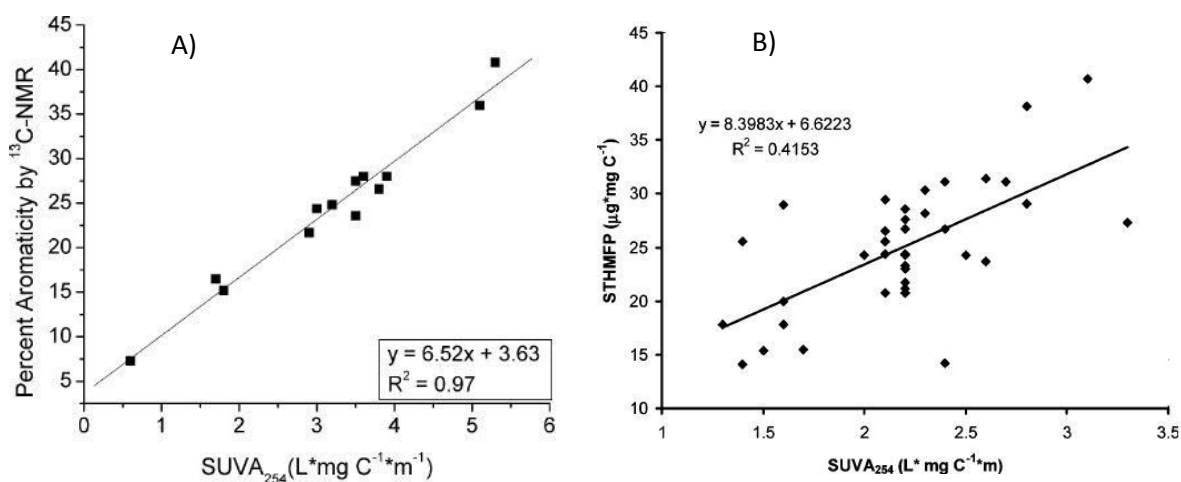
Odstranitelnost NOM při úpravě vody

Edzwald (1993) dále zjistil, že vzorky vody s hodnotou SUVA okolo 4,5 L/(m.mg) vykazují až 90% odstranění prekurzorů THMs, zatímco u vod s hodnotou SUVA okolo 2 L/(m.mg) je odstranění těchto prekurzorů zdraví škodlivých látek pouze 30-50%. Studie

tak doporučuje použití parametru SUVA k odhadu množství hydrofobních nebo hydrofilních látek ve vodě a následné volby vhodného způsobu úpravy vody pro co nejvyšší odstranění rozpuštěných organických látek.

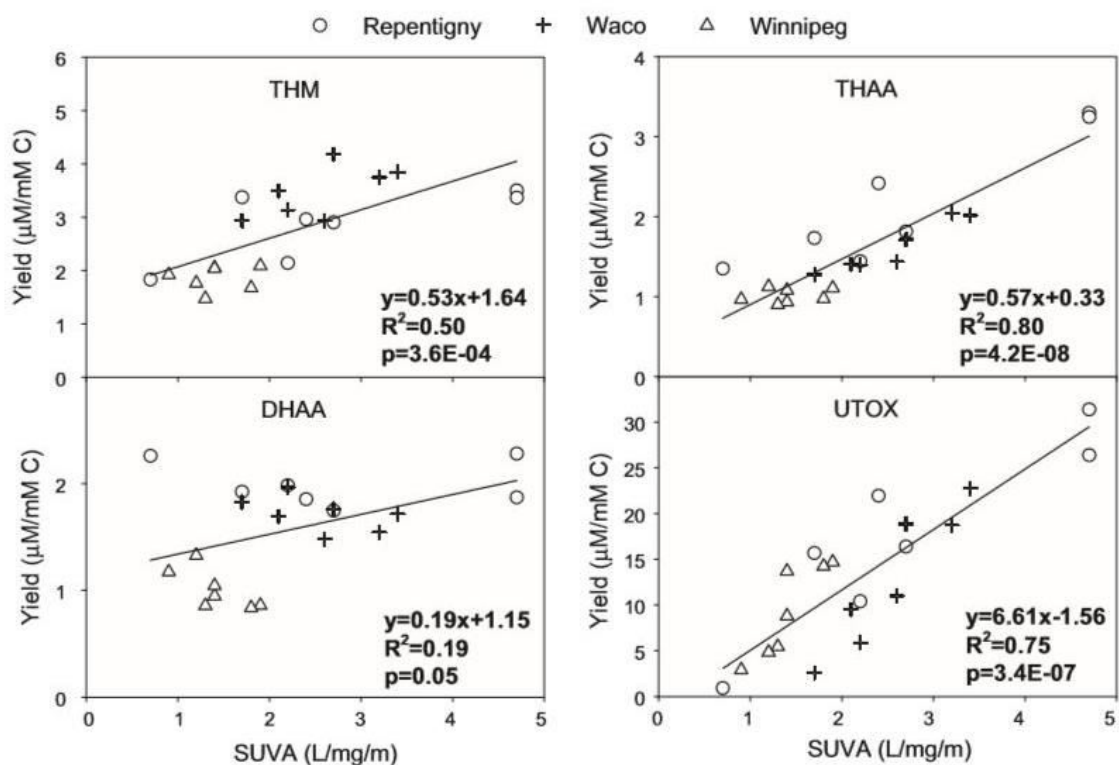
Potenciál tvorby DBPs

Dalším možným využitím parametru SUVA je odhad potenciálu tvorby DBPs při úpravě vody. Vzhledem k nejednotnosti závěrů jednotlivých studií však nelze toto měření pravděpodobně považovat v tomto ohledu za spolehlivé. V některých studiích SUVA hodnotí jako vhodný náhradní parametr, kterým lze odhadnout potenciální tvorbu THMs, HAAs nebo například UTOX (Unknown Total Organic Halogen – veškeré neznámé organické halogeny) (Korshin a kol., 1999; Kitis a kol., 2002; Karanfil a kol., 2002). Například studie Kitis a kol. (2002) potvrdila silnou korelaci hodnot SUVA a tvorby THMs i HAAs ($r^2 = 0,92$) u dvou různých typů vod (surová voda z úpravny pitné vody Myrtle Beach v Jižní Karolíně, SUVA = 4,65 L/(m.mg) a DOC = 20,2 mg/L; voda z nádrže Tomhannock se SUVA = 2,09 L/(m.mg) a DOC = 3,3 mg/L). Studie se navíc zabývala vlivem molekulových hmotností na potenciál tvorby DBPs. Prokazatelná závislost mezi hmotnostní molekulovou frakcí a tvorbou DBPs nebyla pozorována, vzhledem k detekci aromatických látek ve všech zkoumaných hmotnostních frakcích. Ze závěru tak vyplývá významnější vliv aromatického charakteru rozpuštěných organických látek na tvorbu DBPs oproti molekulové hmotnosti. Což je v rozporu s výsledky dalších studií, které ukázaly, že samotným aromatickým charakterem nelze vysvětlit či odhadnout tvorbu DBPs (Fujii a kol., 1998; Fleck a kol., 2004; Chow a kol., 2006). Ze studie Chow a kol. (2006), kteří zkoumali potenciál tvorby THMs u vzorků vody z různých rašelinných ekosystémů rozdělených na huminové kyseliny, fulvokyseliny a nehuminové látky, vyplývá silná korelace hodnot SUVA s mírou aromatického charakteru organických látek rozpuštěných ve vodě (ověřeným pomocí ^{13}C NMR analýzy), nicméně pozorované korelace SUVA s tvorbou THMs byly slabé. Podobné výsledky pro rašelinné vody má i Weishaar a kol. (2003), který pozoroval silnou korelaci hodnot SUVA s aromatickým obsahem organických látek ($r^2 = 0,97$) (viz Obr. 1) a slabé korelace pozorované mezi hodnotami SUVA a potenciálem pozorovaných organických látek tvořit THMs ($r^2 = 0,41$).



Obr. 1: Korelace hodnot SUVA s aromatickým charakterem rozpuštěných organických látek (A) a potenciální tvorbou THMs (B) (Weishaar a kol., 2003)

Hua a kol. (2015), kteří pozorovali korelace hodnot SUVA s THMs, HAAs a UTOX, později upozornili, že aromatický charakter rozpuštěných organických látek je primárním zdrojem prekursorů spíše neznámých DBPs. Korelace mezi SUVA a výslednou koncentrací této třídy DBPs během chlorace i chloraminace byla výrazně vyšší ($r^2 = 0,75 - 0,8$) než korelace s THMs nebo HAAs, výsledné hodnoty během chlorace jsou uvedeny v Obr. 2. Komplikovanost vztahu SUVA a tvorby různých tříd DBPs tak nemůže být pouhé použití parametru SUVA adekvátní k monitorování charakteru rozpuštěných organických látek v přírodních vodách a k odhadnutí tvorby DBPs během úpravy vody (Hua a kol., 2015).



Obr. 2: Korelace hodnot SUVA a tvorby různých frakcí DBPs během chlorace (Hua a kol., 2015)

Pozorované slabší korelace mezi SUVA a koncentracemi THMs a HAAs jsou ve studii Ates a kol. (2006) vysvětlovány možnou přítomností částic hydrofilního charakteru s nízkou mírou aromatického charakteru rozpuštěných organických látek a nízkou molekulovou hmotností (Ates a kol., 2006). V dostupné literatuře SUVA spíše koreluje s tvorbou DBPs spíše ve vodách s vyšší hodnotou SUVA $>3 \text{ L}/(\text{m}.\text{mg})$ a vyšším zastoupením HL. Na toto zjištění navázala studie Ates a kol. (2007), kde byly odebrány vzorky vody právě s nízkou koncentrací DOC a nízkou hodnotou SUVA. Vybrány byly dva rezervoáry pitné vody v Turecku, nádrž Karacaoren s velmi nízkou hodnotou DOC ($1,2 \text{ mg}/\text{L}$) a nádrž Alibeykoy s vyšší hodnotou DOC ($3,7 \text{ mg}/\text{L}$), oba zdroje vody nicméně vykazovaly nízkou SUVA $<2 \text{ L}/(\text{m}.\text{mg})$. Tato práce tak potvrzuje omezenou schopnost SUVA predikovat tvorbu DBPs, konkrétně THMs a HAAs, ve vodách s nízkými hodnotami SUVA. (Alibeykoy $r^2 = 0,35$ pro THMs a $r^2 = 0,002$ pro HAAs a Karacaoren $r^2 = 0,69$ pro THMs a $r^2 = 0,43$ pro HAAs). Fram a kol. (1999), kteří srovnávali rozsáhlé množství vzorků vody, rovněž poukazují na nízkou korelaci mezi potenciálem tvorby THMs a SUVA ($r^2 = 0,39$). Což

koresponduje s doporučením Weishaar a kol. (2003) a Fleck a kol. (2004). Použití SUVA pro odhad tvorby DBPs lze tedy doporučit pouze pro vody s vyšším obsahem huminových látek. Komplikovanost použití SUVA tak vyplývá právě z různorodosti přírodních organických látek získaných z odlišných typů vod. Hodnoty SUVA získané z různých typů vod s odlišným charakterem rozpuštěných organických látek tak nelze využít jako spolehlivý ukazatel vzniku DBPs při úpravě vody (Fram a kol., 1999; Weishaar a kol., 2003; Fleck a kol., 2004; Ates a kol., 2006, 2007). Z výše uvedených poznatků tak vyplývá možnost využití SUVA pouze pro vody s nízkou variabilitou složení přírodních organických látek a podobným charakterem.

Postihnutí NOM různého charakteru

Dále se studie zabývají problematikou samotného postihnutí všech složek NOM. Například huminové látky, které jsou dominantní složkou přírodních organických látek a jejich sloučeniny obsahují aromatická jádra a konjugované dvojné vazby, nemají charakteristické absorpční maximum a jejich absorbance se obvykle snižuje se zvyšující se vlnovou délkou (Edzwald a kol., 1985; Ates a kol., 2007; Hua a kol., 2015). Studie Fram a kol. (1999) dále uvádí, že veškeré aromatické rozpuštěné organické látky postihnutebné UV absorpencí nemusí během hygienické úpravy vody reagovat a DBPs skutečně tvořit, což SUVA nezohledňuje, její hodnoty nekorelují s výslednou tvorbou DBPs a tak jejich tvorbu nadhodnocuje. Naopak pozorované slabší korelace mezi vznikem THMs a hodnotami SUVA ($r^2 = 0,41$) si Weishaar a kol. (2003) vysvětlují přítomností prekurzorů THMs pravděpodobně neabsorbujících v UV při 254 nm (například některé jednoduché alifatické kyseliny, alkoholy a cukry) a nepřispívají tak k hodnotě SUVA. Studie Ates a kol. (2007) dospěla k podobným výsledkům pro vznik THMs i HAAs ve vodách s nízkými hodnotami SUVA ($<2 \text{ L}/(\text{mg}\cdot\text{m})$). SUVA tak může zároveň tvorbu DBPs nadhodnocovat i podhodnocovat (Fram a kol., 1999; Weishaar a kol., 2003; Ates a kol., 2007).

Podmínky měření SUVA

V literatuře je dále zmiňován vliv různých fyzikálně-chemických podmínek na výsledné hodnoty SUVA (Leenheer a Croué, 2003; Weishaar a kol., 2003; Bekarogu a kol., 2010). Například Leenheer a Croué (2003) zdůrazňují, že zvláště ve vodách s nízkým obsahem DOC, může měření SUVA ovlivňovat obsah nitrátů či bromidů absorbujících

záření v UV oblasti (Fram a kol., 1999; Leenheer a Croué, 2003). Měření také může ovlivňovat obsah bromidů nebo železa (Weishaar a kol., 2003). Měření SUVA nemusí být navíc efektivní ve vodách s vysokým obsahem CaCO_3 ($> 250 \text{ mg/L}$) (Bekarogu a kol., 2010). Pro porovnatelnost jednotlivých měření je tak nezbytné sjednocení podmínek vlastního měření SUVA a specifikace možného vlivu jednotlivých faktorů.

6. Závěr

Předložená bakalářská práce hodnotí parametr specifické UV absorbance, který je ve vodárenském průmyslu široce využíván nejen k posouzení upravitelnosti vody, aromatického a hydrofobního charakteru rozpuštěných látek přítomných ve vodě, ale i k odhadu potenciálu látek obsažených ve vodě tvořit vedlejší produkty desinfekce při hygienickém zabezpečení pitné vody (Fram a kol., 1999; Karanfil a kol., 2002; Kitis a kol., 2002, 2003; Leenheer a Croué, 2003; Fleck a kol., 2004; Chow a kol. 2006; Ates a kol., 2007; Matilainen a kol., 2011; Lobanga a kol. 2012; Hua a kol., 2015). Vědecké studie nicméně hodnotí parametr SUVA poměrně různorodě, jejich výsledky jsou nejednoznačně interpretovatelné a poukazují na nezbytnost dalšího studia tohoto parametru. Z použité literatury vyplývá, že vyšší hodnota SUVA ($>3\text{L}/(\text{m}.\text{mg})$) skutečně ukazuje na více hydrofobní charakter rozpuštěných organických látek obsažených ve vodě, zejména pro vody s vyšším zastoupením huminových látek. Zároveň pro vody s obsahem AOM je hodnota SUVA nízká a reflektuje jejich hydrofilní charakter. Nejvýrazněji se liší pohled na použití parametru SUVA pro odhad tvorby DBPs. Korelace SUVA a tvorby DBPS je doporučována spíše pouze pro vody s vyšším obsahem HL vykazující vyšší hodnotou SUVA. Nízká či vysoká hodnota SUVA však podle některých studií ještě automaticky neznačí nízký nebo vysoký potenciál tvorby DBPs. Studium vztahu SUVA a tvorby jednotlivých tříd DBPs pak vykazuje různou závislost. Zároveň je aplikovatelnost parametru SUVA k odhadu tvorby DBPs limitována samotným postihnutím všech složek přírodních organických látek rozpuštěných ve vodě, které se u různých typů vod liší svým složením i charakterem. Další omezení měření SUVA pak představují fyzikálně-chemické podmínky měření (např. pH, teplota nebo reakční doba), které hodnoty SUVA pravděpodobně ovlivňují a pro získání porovnatelných hodnot SUVA by tak bylo vhodné jejich sjednocení. Kromě toho SUVA vykazuje i sezónní proměnlivost, proto lze toto měření doporučit pouze pro sledování vývoje kvality vody z lokalit vyznačujících se podobnými fyzikálně-chemickými parametry a složením přítomných NOM. Z dostupné literatury tak vyplývá celá řada faktorů ovlivňujících výslednou hodnotu SUVA, proto by bylo vhodné tento parametr nadále studovat, a zejména při odhadu tvorby DBPs při úpravě pitné vody zatím příliš nepoužívat její hodnoty jako směrodatné.

7. Seznam použité literatury

- Alborzfar, M., Jonsson, G., Gron, Ch. (1998): Removal of natural organic matter from two types of humic ground waters by nanofiltration. *Water Research* 32 (10), 2983-2994.
- Amin, S., Jayson, J. (1996): Humic substances uptake by hydrotalcites and pilcs. *Water research* 30 (2), 299-306.
- Ates, N., Kaplan, S. S., Sahinkaa, e., Kitis, M., Dilek, F. B., Yetis, U. (2006): Occurrence of disinfection by-products in low DOC surface waters in Turkey. *Journal of Hazardous Materials* 142, 526–534.
- Ates, N., Kitis, M., Yetis, U., (2007): Formation of chlorination by-products in waters with low SUVA-correlation with SUVA and differential UV spectroscopy. *Water Research* 41 (18), 4139-4148.
- Bolto, B., Dixon, D., Eldridge, R., King, S. (2002): Removal of THM precursors by coagulation or ion exchange. *Water Research* 36, 5066-5073.
- Brown, M. R. (1991): The amino-acid and sugar composition of 16 species of microalgae used in mariculture. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 145 (1), 7999.
- Croue, J. P., Violleau, D., Labouryrie, L., (2000): Disinfection by-product formation potentials of hydrophobic and hydropholic natural organic matter fractions: A comparison between a low- and high- humic water, In: *Natural Organic Matter and Disinfection By-product*, (eds: Barret, S. E., Krasner, S. W., Amy, G. L.), ACS, Washington, DC, 139-153.
- Domany, Z., Galambos, I., Vatai, G., Bekassy-Molnar, E. (2002): Humic substances removal from drinking water by membrane filtration. *Desalination* 145, 333-337.
- Edwards, G. A., Amirtharajah, A. (1985): Removing colour caused by humic acids. *Journal of American Water Works Association* 77, 50-57.
- Edzwald, J. K., Becker, W. C., Wattier K. L. (1985): Surrogate parameters for monitoring organic matter and THM precursors. *Journal of American Water Works Association* 77 (4):122-32.
- Edzwald, J. K., Van Beschoten, J. E. (1990): Aluminium coagulation of natural organic matter. *Chemical water and wastewater treatment* (eds: Hahn, H. H., Klute, R.), Spring-Verlag, Berlin.
- Edzwald, J. K. (1993): Coagulation in drinking water treatment: Particles, organics and coagulants. *Water Science and Technology* 27 (11), 21-35.
- Edzwald, J. K, Tobiasone, J. E. (2010): Chemical principles, source water composition, and watershed protection In: *Edzwald JK (ed.) Water Quality and Treatment – A Handbook on Drinking Water (6th)*. AWWA and McGraw-Hill, New York.
- Fang, J., Yang, X., Ma, J., Shang, C., Zhao, Q. (2010): Characterization of algal organic matter and formation of DBPs from chlor(am)ination. *Water Research* 44 (20), 5897-5906.

- Fleck, J. A., Bossion, D. A., Fujii, R. (2004): Dissolved organic carbon and disinfection by-product precursors release from managed peat soils. *Journal of Environmental Quality*, 33, 465-475.
- Fogg, G. E. (1971): Extracellular products of algae in freshwater. *Archiv für Hydrobiologie – Beiheft Ergebnisse der Limnologie* 5, 1-25.
- Fogg, G. E. (1983): The ecological significance of extracellular products of phytoplankton photosynthesis. *Botanica Marina* 26 (1), 3-14.
- Fram, M. S., Fujii, R., Weishaar, J. L. Bergamaschi, B. A., Aiken, G. (1999): How DOC composition May Explain the Poor Correlation Between Specific trihalomethane Formation Potential and Specific UV Absorbance; *Water-resources Investigations Report*. 99-4018B; Charleston, SC, 422-430.
- Gregor, J. E., Nokes, C. J., Fenton, E. (1997): Optimising natural organic matter removal from low turbidity waters by controlled pH adjustment of aluminium coagulation. *Water Research* 31 (12), 2949-2958.
- Guilherme, S., Rodriguez, M. J. (2014): Occurrence of regulated and non-regulated disinfection by-products in small drinking water systems. *Chemosphere* 117, 425-432.
- Hellebust, J. A. (1974): Extracellular products. In: *Algal physiology and biochemistry* (Stewart, W. D. P., Ed.), University of California Press, Berkeley, 989 s.
- Henderson, R. K., Baker, A., Parsons, S. A., Jefferson, B. (2008a): Characterisation of algogenic organic matter extracted from cyanobacteria, green algae and diatoms. *Water Research* 42 (13), 3435-3445.
- Henderson, R. K., Parsons, S. A., Jefferson, B. (2008b): The impact of algal properties and pre-oxidation on solid-liquid separation of algae. *Water Research* 42 (8-9), 1827-1845.
- Her, N., Amy, G., Park, H. R., Song, M. (2004): Characterizing algogenic organic matter (AOM) and evaluating associated NF membrane fouling. *Water Research* 38 (6), 1427-1438.
- Hnaňuková, P., Kopecká, I., Pivokonský, M. (2011): Adsorption of cellular peptides of *Microcystis aeruginosa* and two herbicides onto activated carbon: Effect of surface charge and interactions. *Water Research* 45 (11), 3359-3368.
- Hong, H. C., Mazumder, A., Wong, M. H., Liang, Y. (2008): Yield of trihalomethanes and haloacetic acids upon chlorinating algal cells, and its prediction via algal cellular biochemical composition. *Water Research* 42 (20), 4941-4948.
- Hoyer, O., Lüsse, B., Bernhardt, H. (1985): Isolation and characterization of extracellular organic matter (EOM) from algae. *Zeitschrift für Wasser und Abwasserforschung* 18 (2), 76-90.
- Hua, G., Reckhow D. A., Abusallout, I. (2015): Correlation between SUVA and DBP formation during chlorination and chloramination of NOM fractions from different sources. *Chemosphere* 130, 82-89.

- Huang, J., Graham, N., Templeton, M. R., Zhang, Y., Collins, C., Nieuwenhuijsen, M. (2009): A comparison of the role of two blue-green algae in THM and HAA formation. *Water Research* 43 (12), 3009-3018.
- Huang, W., Chu, H., Dong, B. (2012): Characteristics of algogenic organic matter generated under different nutrient conditions and subsequent impact on microfiltration membrane fouling. *Desalination* 293, 104-111.
- Cheng, W. P. (2002): Comparison of hydrolysis/coagulation behavior of polymeric and monomeric iron coagulants in humic acid solution. *Chemosphere* 47, 963-969.
- Chin, Y. P., Aiken, G, O'Loughlin, E. (1994): Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances: *Environmental Science And Technology*, 28, 1853-1858.
- Chow, A. T., Guo, F., Gao, S. & Breuer, R. S. (2006): Size and XAD fractionations of trihalomethane precursors from soils. *Chemosphere* 62, 1636-1646.
- Chronakis, I. S. (2001): Gelation of edible blue-green algae protein isolate (*Spirulina platensis* Strain Pacifica): thermal transitions, rheological properties, and molecular forces involved. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 49 (2), 888-898.
- Jung, A.-V., Chanudet, V., Ghanbaja, J., Lartiges, B. S., Bersillon, J.-L. (2005): Coagulation of humic substances and dissolved organic matter with a ferric salt: An electron energy loss spectroscopy investigation. *Water Research* 39, 3849-3862.
- Karanfil, T., Schlautman, M. A., Erdogan, I. (2002): Survey of DOC and UV measurements practices with implications for SUVA determination: *Journal of American Water Works Association*, 104 (12), 68-80.
- Kitis, M., Karanfil, T., Wigton, A., Kilduff, J. E. (2002): Probing reactivity of dissolved organic matter for disinfection by-product formation using XAD-8 resin adsorption and ultrafiltration fractionation: *Water Research* 36 (15), 3834-3848.
- Kitis, M., Karanfil, T., Kilduff, J. E., (2003): The reactivity of dissolved organic matter for disinfection by-product formation. *Journal of Engineering and Environmental Sciences* 28 (2004), 167-170.
- Kopecká, I., Pivokonský, M., Pivokonská, L., Hnatuková, P., Šafaříková, J. (2014): Adsorption of peptides produced by cyanobacterium *Microcystis aeruginosa* onto granular activated carbon. *Carbon* 69, 595-608.
- Korshin, G. V., Kumke, M. U., Li, C.-W., Frimmel, F. H. (1999): Influence of chlorination on chromophores and fluorophores in humic substances. *Environmental Science and Technology* 33 (8), 1207-1212.
- Leenheer, J.A., Croué, J.-P. (2003): Characterizing aquatic dissolved organic matter. *Environmental Science and Technology* 37 (1), 18A-26A.

- Leloup, M., Nicolau, R., Pallier, V., Yéprémian, C., Feuillade-Cathalifaud, G. (2013): Organic matter produced by algae and cyanobacteria: Quantitative and qualitative characterization. *Journal of Environmental Sciences* 25 (6), 1089-1097.
- Li, L., Gao, N., Deng, Y., Yao, J., Zhang, K. (2012): Characterization of intracellular & extracellular algae organic matters (AOM) of *Microcystis aeruginosa* and formation of AOM-associated disinfection byproducts and odor& taste compounds. *Water Research* 46 (4), 1233-1240.
- Lin, J. L., Huang, C., Dempsey, B., Hu, J. Y. (2014): Fate of hydrolyzed Al species in humic acid coagulation. *Water Research* 56, 314-324.
- Liu, T., Chen, Z., Yu, W., Shen, J., Gregory, J. (2011): Effect of two-stage coagulant addition on coagulation-ultrafiltration process for treatment of humic-rich water. *Water Research* 45, 4260-4268.
- Lobanga, K. P., Haarhoff, J. & Van Staden, S. J. (2012): Treatability of South African surface waters by activated carbon. *Water SA* Vol. 39 No. 3.
- Maksimova, I. V., Bratkovskaya, L. B., Plekhanov, S. E. (2004): Extracellular carbohydrates and polysaccharides of the alga *Chlorella pyrenoidosa* chick S-39. *Biology Bulletin* 31 (2), 175-181.
- Marhaba, T., Van, D. (2000): The variation of mass and disinfection by-product formation potential of dissolved organic matter fractions along a conventional surface water treatment plant. *Journal of Hazardous Materials* A74, 133-147.
- Matilainen, A., Gjessing E. T., Lahtinen T., Hed L., Bhatnagar A., Sillanpää M. (2011): An overview of the methods used in the characterisation of natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment. *Chemosphere* 83, 1431-1442.
- McDonald, S., Bishop, A. G., Prenzler, P. D., Robards, K. (2004): Analytical chemistry of freshwater humic substances. *Analytica Chimica Acta* 527, 105-124.
- Muscolo, A., Sidari, M., Nardi, S. (2013): Humic substance: Relationship between structure and activity. Deeper informatic suggests univocal findings. *Journal of Geochemical Exploration* 129, 57-63.
- Nguyen, M. L., Westerhoff, P., Baker, L., Hu, Q., Esparza-Soto, M., Sommerfeld, M. (2005): Characteristics and reactivity of algae-produced dissolved organic carbon. *Journal of Environmental Engineering – ASCE* 131 (11), 1574-1582.
- Penru Y., Simon, F. X., Guastalli, A. R., Esplugas, S., Llorens, J., Baig, S. (2013): Characterization of natural organic matter from Mediterranean coastal seawater. *Journal of Water Supply: Research and Technology – Aqua* 62 (1), 42-46.
- Pivokonský, M., Klouček, O., Pivokonská, L. (2006): Evaluation of the production, composition and aluminum and iron complexation of algogenic organic matter. *Water Research* 40 (16), 3045-3052.

- Pivokonský, M., Polášek, P., Pivokonská, L., Tomášková, H. (2009): Optimized reaction conditions for removal of cellular organic matter of *Microcystis aeruginosa* during the destabilization and aggregation process using ferric sulphate in water purification. *Water Environment Research* 81 (5), 514-522.
- Pivokonský, M., Pivokonská, L., Bubáková, P., Janda, V. (2010): Úprava vody s obsahem huminových látek. *Chemické listy* 104 (5), 1015-1022.
- Pivokonský, M., Šafaříková, J., Barešová, M., Pivokonská, L., Kopecká, I. (2014): A comparison of the character of algal extracellular versus cellular organic matter produced by cyanobacterium, diatom and green alga. *Water Research* 51, 37-46.
- Pivokonský, M., Načeradská J., Brabenec, T., Novotná K., Barešová, M., Janda, V. (2015): The impact of interactions between algal organic matter and humic substances on coagulation. *Water Research* 84, 278-285.
- Plummer, J. D., Edzwald, J. K. (2002): Effects of chlorine and ozone on algal cell properties and removal of algae by coagulation. *Journal of Water Supply: Research and Technology – Aqua* 51 (6), 307-318.
- Qu, F., Liang, H., Wang, Z., Wang, H., Yu, H., Li, G. (2012): Ultrafiltration membrane fouling by extracellular organic matters (EOM) of *Microcystis aeruginosa* in stationary phase: Influences of interfacial characteristics of foulants and fouling mechanisms. *Water Research* 46 (5), 1490-1500.
- Reckhow, D. A., Singer, P. C., Malcolm, R. L. (1990): Chlorination of humic materials – Byproduct formation and chemical interpretations: *Environmental Science and Technology*, 24, 1655-1664.
- Richardson, S. D., Plewa, M. J., Wagner, E. D., Schoeny, R., De Marini, D. M. (2007): Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: A review and roadmap for research. *Mutation Research* 636 (1-3), 178-242.
- Roccaro, P., Yan, M. & Korshin, G. V. (2015): Use of log-transformed absorbance spectra for online monitoring of the reactivity of natural organic matter. *Water Research* 84, 136-143
- Shutova, Y., Baker, A., Bridgeman, J., Henderson, R.K., (2014): Spectroscopic characterisation of dissolved organic matter changes in drinking water treatment: from PARAFAC analysis to online monitoring wavelengths: *Water Research*, 54, 159-169.
- Siéliéchi, J.-M., Lartiges, B. S., Kayem, G. J., Hupont, S., Frochot, C., Thieme, J., Ghanbaja, J., d'Espinose de la Caillerie, J. B., Barrés, O., Kamga, R., Levitz, P., Michot, L. J. (2008): Changes in humic acid conformation during coagulation with ferric chloride: Implications for drinking water treatment. *Water Research* 42, 2111-2123.
- Świetlik, J., Sikorska, E. (2004): Application of fluorescence spectroscopy in the studies of natural organic matter fractions reactivity with chlorine dioxide and ozone *Water Res.*, 38 (17) 3791-3799.

- Šafaříková, J., Barešová, M., Pivokonský, M., Kopecká, I. (2013): Influence of peptides and proteins produced by cyanobacterium *Microcystis aeruginosa* on the coagulation of turbid waters. *Separation and Purification Technology* 118, 49-57.
- Takaara, T., Sano, D., Konno, H., Omura, T. (2005): Affinity isolation of algal organic matters able to form komplex with aluminium coagulant. *Water Science and Technology: Water Supply* 4 (5-6), 95-102.
- Tan, Y., Kilduff, J. E., Kitis, M., Karanfil, T. (2005): Dissolved organic matter removal and disinfection byproduct formation control using ion exchange. *Desalination* 176, 189-200.
- Tang, W.; Zeng, G.; Gong, J.; Liang, J.; Xu, P.; Zhang, Ch.; Huang, B. (2014): Impact of humic/fluvic acid on the removal of heavy metals from aqueous solutions using nanomaterials: A review. *Science of the Total Environment* 468-469, 1014-1027.
- Traina, S. J., Novak, J., Smeck, N. E., (1990): An ultraviolet absorbance method of estimating the percent aromatic carbon content of humic acids: *Journal of environmental Quality*, v. 19, 151-153.
- Wang, W., Fan, Q., Wang, Y., Qiao, Z., Wang, X. (2014): Effects of UV radiation on humic acid coagulation characteristics in drinking water treatment processes. *Chemical Engineering Journal* 256, 137-143.
- Weishaar, J. L., Aiken, G. R., Bergamaschi, B. A., Farm, M. S., Fuji, R., Mopper, K. (2003): Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic matter. *Environmental Science and Technology* 37 (20), 4702-4708.
- White, M. C., Thompson, J. D., Harrington, G. W., & Singer, P. C. (1997): Evaluating criteria for enhanced coagulation compliance. *American Water Works Association. Journal*, 89(5), 64.
- Widrig, D. L., Gray, K. A., McAuliffe, K.S. (1996): Removal of algal-derived organic material by preozonation and coagulation: monitoring changes in organic quality by pyrolysis-GC-MS. *Water Research* 30 (11), 2621-2632.
- Yang, L., Kim, D., Uzun, H., Karanfil, T., Hur, J. (2015): Assessing trihalomethanes (THMs) and N-nitrosodimethylamine (NDMA) formation potentials in drinking water treatment plants using fluorescence spectroscopy and parallel factor analysis. *Chemosphere* 121, 84-91.
- Zhang, X., Minear, R. A., Shen, Q. (2004): Removal of low-molecular weight DBPs and inorganic ions for characterization of high-molecular weight DBPs in drinking water. *Water Research* 40 (5), 1043-1051.
- Zhang, X., Fan, L., Roddick, F. A. (2013): Understanding the fouling of a ceramic microfiltration membrane caused by algal organic matter released from *Microcystis aeruginosa*. *Journal of Membrane Science* 447, 362-368.